

# Die Versprödung von Stahl durch äußere Einwirkung von molekularem Wasserstoff

Hofmann, Wilhelm  
Rauls, Walter

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 13, 1961,  
S.158-162



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Die Versprödung von Stahl durch äußere Einwirkung von molekularem Wasserstoff

Von Wilhelm Hofmann und Walter Rauls

Vorgelegt in der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft  
am 14. 12. 1960

von Herrn W. Hofmann

(Eingegangen am 6. 9. 1961)

*Summary: The behaviour of steel containing hydrogen is briefly described. Then a report is given about tensile tests conducted in a hydrogen atmosphere of elevated pressures (up to 2133 lb./sq. in.). If hydrogen is present during plastic deformation of the steel, a deterioration of the surface in form of cracks and a considerable loss of ductility will occur. Increasing hydrogen pressure and decreasing strain-rate intensify the embrittling effect of the gas. The authors try to explain the action of hydrogen by dissociation of hydrogen molecules and adsorption of atoms on surfaces set free during deformation.*

Übersicht: Das Verhalten von wasserstoffhaltigem Stahl wird kurz beschrieben. Dann wird über Zugversuche berichtet, welche in einer Wasserstoffatmosphäre höheren Druckes (bis 150 atü) durchgeführt wurden. Ist Wasserstoff während der plastischen Verformung von Stahl zugegen, so tritt eine Schädigung der Oberfläche durch Ribildung und ein starker Abfall der Zähigkeit ein. Steigender Wasserstoffdruck und sinkende Verformungsgeschwindigkeit erhöhen die versprödende Wirkung des Gases. In einer Arbeitshypothese wird die Wirkungsweise des Wasserstoffs mit der Dissoziation von Wasserstoffmolekülen und Adsorption von Wasserstoffatomen an den durch die Verformung freigelegten Oberflächen in Zusammenhang gebracht.

Die Aufnahme von Wasserstoff in Stahl ist seit langem bekannt<sup>1)</sup>. Wasserstoff in atomarer Form, etwa durch Dissoziation von  $H_2$ - oder  $H_2O$ -Molekülen entstanden, löst sich bei hohen Temperaturen unter Atmosphärendruck im Stahl. Dies tritt z. B. ein, wenn man beim Lichtbogenschweißen von Stahl Elektroden mit feuchter Umhüllung anwendet. Das Schweißgut nimmt in diesem Falle schädliche Wasserstoffgehalte von 5 cm<sup>3</sup> je 100 g Metall oder mehr auf. Bei sinkender Temperatur bleibt der Wasserstoff nur in Lösung, wenn dem gelösten Gas durch einen hohen äußeren Wasserstoffdruck das Gleichgewicht gehalten wird. Besitzt der Stahl Hohlräume, so wird demzufolge in den Poren so lange Wasserstoff ausgeschieden und zu  $H_2$ -Molekülen rekombiniert, bis sich dort der Gleichgewichtsdruck eingestellt hat. Man kann vor allem seit der Braunschweiger Dr.-Ing.-Dissertation von *Vibrans* aus dem Jahre 1959<sup>2)</sup> diese Vorgänge quantitativ voraussagen. Ein Beispiel soll dies

<sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellungen z. B. bei *Houdremont* [1], *Zeyen* [2], *Bastien* [3].

<sup>2)</sup> „Der Wasserstoff in Stahl und dessen Einfluß auf die Dauerschwingfestigkeit unter besonderer Berücksichtigung schweißtechnischer Probleme“; gekürzte Teilveröffentlichungen bei [4] bis [6], erwähnte Rechnungen bei [6].

erläutern: Wenn die Anfangskonzentration des Wasserstoffes den hohen Wert von  $10 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$  Stahl besitzt, stellt sich in einer Pore von  $0,1 \text{ mm}$  Radius nach  $0,5$  Stunden ein Druck von  $11,5 \text{ atü}$ , nach  $80$  Stunden ein Druck von  $1150 \text{ atü}$  ein. Der Zerreiversuch eines solchen wasserstoffhaltigen Stahles zeigt sogenannte Fischeugen, d. h. kreisförmige Spröbruchflächen um eine ehemalige Pore herum (Abb. 1). Man erklärt die Fischeugen oft durch die

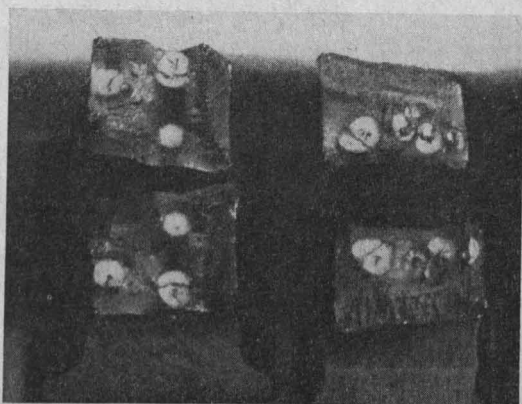


Abb. 1. Fischeugen in der Bruchfläche von Zerreistäben aus wasserstoffhaltigem Schweißgut

Sprengdruckhypothese, d. h. durch die angebliche Wirkung des in den Poren unter hohem Druck angesammelten Gases. Merkwürdigerweise hat nach unserem Wissen bisher niemand die Wirkung äußeren molekularen Wasserstoffs auf die Zähigkeit von Stahl im Zerreiversuch geprüft.

Wir wendeten für die Versuche eine kleine Druckkammer zur Aufnahme der Zerreistäbe an. Wesentlich war die beiderseitige Abdichtung durch Rund-schnurringe. Wasserstoff wurde aus einer Druckflasche durch Kupferrohre in die Kammer und aus dieser geleitet. Die angewandten Drücke lagen zwischen  $1$  und  $150 \text{ atü}$ . Um die Zeitabhängigkeit einer etwaigen Versprödung des Werkstoffes zu prüfen, wählten wir verschiedene Prüfungsgeschwindigkeiten. Dabei wurde der Vorschub des Einspannkopfes der Zerreißmaschine zwischen  $1,0$  und  $90 \text{ mm/min}$  verändert. Bei einer Geschwindigkeit von  $1,8 \text{ mm/min}$  im plastischen Bereich war der Stahl unter einem Wasserstoffdruck von  $150 \text{ atü}$  praktisch vollkommen versprödet, wie man an der fehlenden Brucheinschnürung in Abb. 2 erkennt. Bereits vor Beginn der Brucheinschnürung waren überall auf der zylinderförmigen Staboberfläche kleine Anrisse erschienen, die sich bald stark vergrößerten (Abb. 3). Daß es sich bei dieser Erscheinung um eine spezifische Wirkung des Wasserstoffes und nicht um die mechanische Wirkung des Gasdruckes handelt, geht daraus hervor, daß Druckargon keinerlei versprödenden Einfluß ausübt. Die genaue Vermessung der Zerreistäbe vor und nach dem Versuch ergab, daß schon bei einem Wasserstoffdruck von  $10 \text{ atü}$  eine gewisse Herabsetzung der Zähigkeit eingetreten war. Sogar Wasserstoff von nur  $1 \text{ atü}$  Druck erwies sich in den weiteren Versuchen als wirksam

(Abb. 2). Damit ist die Sprengdruckhypothese widerlegt. Die Versprödung ist eine spezifische Wirkung des molekular angebotenen Wasserstoffs, der gar nicht unter besonders hohem Druck stehen muß. Die Wirkung des Wasserstoffs ist zeitabhängig, d. h. sie nimmt im Zerreiversuch mit zunehmender Verformungsgeschwindigkeit ab (Abb. 4). Der Einfluß von Druck und Geschwindigkeit ist zusammenfassend in Abb. 5 dargestellt. Als Maß für die

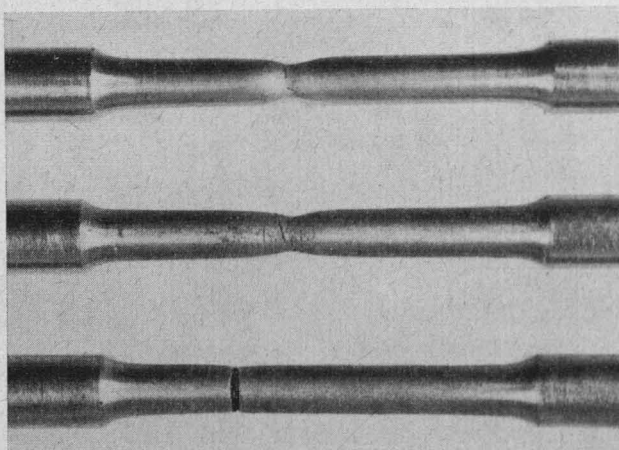


Abb. 2. Aussehen der Probestäbe nach dem Zerreißen an Luft (oben) sowie unter Wasserstoff von 1 atü (Mitte) und 150 at Druck (unten) bei gleicher Verformungsgeschwindigkeit

Versprödung diene im Zerreiversuch wie üblich die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung. Auch an der Reißspannung, d. h. an der „wahren“ Spannung in der Bruchfläche im Augenblick des Zerreißens, kann man die versprdende Wirkung des Wasserstoffs gut erkennen.

Nachdem die grundlegenden Versuche einfache Zusammenhänge ergeben haben, müssen sich viele weitere Versuchsreihen anschließen, die als Grundlage für eine Theorie der Wasserstoffversprödung dienen sollen. Vorerst stellten

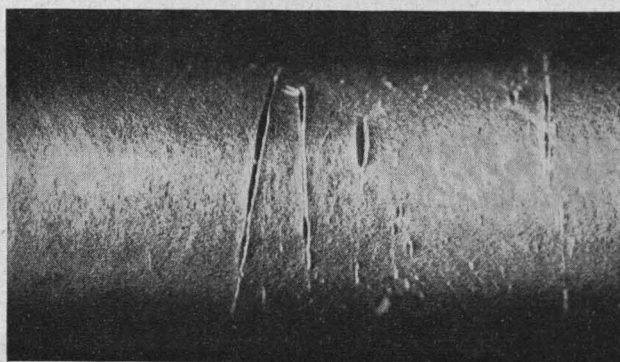


Abb. 3. Typisches Aussehen einer durch Wasserstoffeinwirkung während der plastischen Verformung rissig gewordenen Probenoberfläche

wir, angeregt durch die Arbeiten von *Suhrmann* [7], folgende Arbeitshypothese auf: Der molekulare Wasserstoff zerfällt an den im Zerreiβversuch infolge der plastischen Verformung gebildeten frischen Oberflächen in Wasserstoffatome; diese werden an den genannten Flächen adsorbiert und gehen möglicherweise

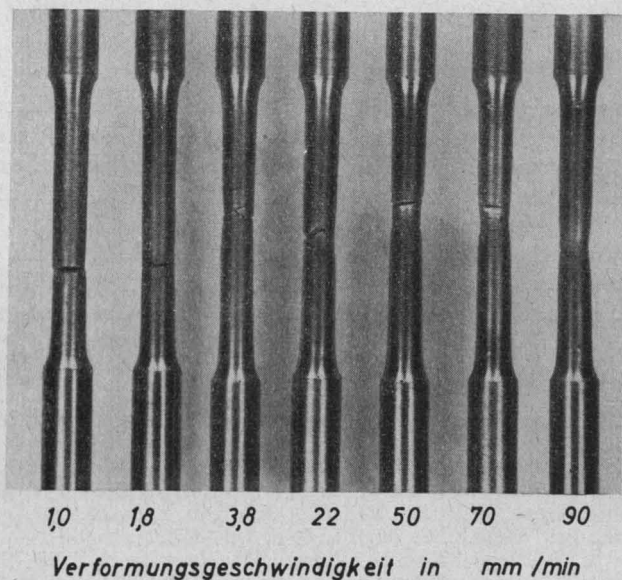


Abb. 4. Aussehen der bei verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten zerrissenen Proben. Wasserstoffdruck 150 atü

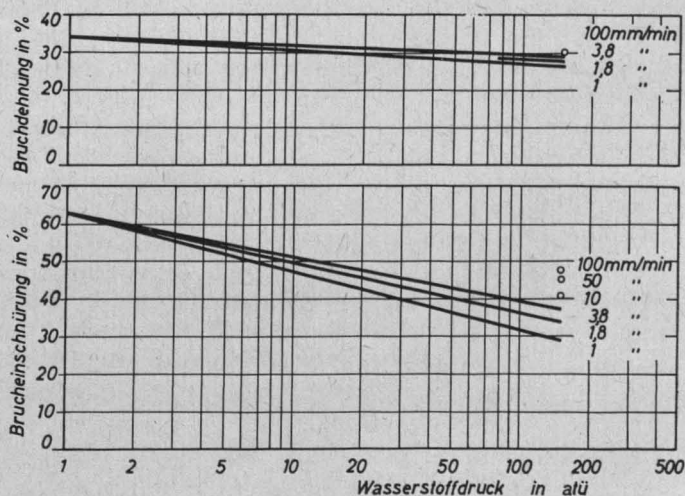


Abb. 5. Zusammenfassende Darstellung des Einflusses von Wasserstoffdruck und Verformungsgeschwindigkeit auf die Versprödung des Stahles Ck 22

in den oberflächennahen Schichten in Lösung. Die dadurch entstehenden Eigenspannungen könnten die Ursache für den Beginn der Rißbildung sein<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Deutungsmöglichkeiten für die beobachteten Erscheinungen wurden im Anschluß an den Bericht eingehend erörtert. Die aufgestellte Arbeitshypothese der Adsorption konnte während der Drucklegung dieses Aufsatzes in weiteren Versuchen gestützt werden [8].

### Zusammenfassung

Zur Deutung der bekannten Sprödigkeit von wasserstoffhaltigem Stahl werden Zerreißversuche an praktisch wasserstofffreiem Stahl unter äußerem Wasserstoffdruck durchgeführt. Bei einem Wasserstoffdruck von 150 atü bricht der Stahl ohne örtliche Einschnürung. Hieraus ist zu schließen, daß die Sprödigkeit von wasserstoffhaltigem Stahl auf das Angebot von molekularem Wasserstoff ähnlichen Druckes in inneren Hohlräumen des Werkstoffes zurückzuführen ist.

Aus dem Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Hochschule Braunschweig

### Literatur

- [1] *Houdremont, E.*: Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 1355—1398.
- [2] *Zeyen, K. L.*: Schweißen u. Schneiden 7 (1955) H. 5, S. 200—207 und H. 7, S. 305—313. Werkstatt u. Betrieb 91 (1958) H. 6, S. 310—320.  
J. Japan. Weld. Soc. 29 (1960) Juli-Heft, S. 3—10.
- [3] *Bastien, P. G.*: Brit. Weld. J. 7 (1960) H. 9, S. 546—557.
- [4] *Hofmann, W. u. G. Vibrans*: Rev. Métallurg. LVII (1960) No. 2, S. 88—90.
- [5] *Hofmann, W. u. G. Vibrans*: Schweißen u. Schneiden 12 (1960) H. 3, S. 95—101.
- [6] *Vibrans, G.*: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) H. 10, S. 667—673.
- [7] *Suhrmann, R., G. Wedler u. H. Gentsch*: Z. Phys. Chem. Neue Folge 17 (1958), S. 350—367.
- [8] *Hofmann, W. u. W. Rauls*: Dechema-Monographien. Demnächst.